

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59—87132

⑫ Int. Cl.³
B 29 D 23/03

識別記号
2 0 6

庁内整理番号
7639—4F

⑬ 公開 昭和59年(1984)5月19日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ ブロー成形容器

番地の1三菱化成工業株式会社
黒崎工場内

⑮ 特 願 昭57—198744

⑯ 発 明 者 白石義隆

⑰ 出 願 昭57(1982)11月12日

北九州市八幡西区大字藤田2447

⑱ 発 明 者 川口佳一

番地の1三菱化成工業株式会社
黒崎工場内

北九州市八幡西区大字藤田2447

番地の1三菱化成工業株式会社
黒崎工場内

⑲ 出 願 人 三菱化成工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号

⑳ 発 明 者 浦部好富

北九州市八幡西区大字藤田2447

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

明 細 書

1 発明の名称 ブロー成形容器

2 特許請求の範囲

(1) 次亜硫酸、亜硫酸または硫酸のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩を含有するポリアミド層により構成された単層または該ポリアミド層を内層とする多層のブロー成形容器。

(2) 次亜硫酸、亜硫酸または硫酸のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩の含有量が、ポリアミド層に対し0.01～5重量%である特許請求の範囲第(1)項記載のブロー成形容器。

3 発明の詳細な説明

本発明はブロー成形容器に関するものである。詳しくは、ピンチオフ部の接合強度が大きく、色調がよいブロー成形容器に関するものである。

近時、ポリアミド層により構成された単層あるいはポリアミド層を内層とする多層のブロー成形容器が多方面に使用されている。

ブロー成形容器においては、そのピンチオフ部が破壊または剥離しやすいために、ピンチオフ部の接合強度を向上させることが重要な課題であり、この目的のために、例えば、ハロゲン化銅またはその誘導体を含んだポリアミド層により構成されたものが提案されている(特公昭57-2579)。

しかしながら、ハロゲン化銅を含んだポリアミドを使用したブロー成形容器は、十分なピンチオフ部の接合強度を得る量のハロゲン化銅を使用すると、褐色ないし青色の色調を帯びるようになり、特にヨウ化銅などを使用した場合には、乾燥時は褐色系の色調であるが、水やアルコールなどに接触すると青色系の色調に変化する欠点があり、容器として十分満足しうるものではない。また、基材となる原料ポリアミドに着色があると染料を用いて着色しようとしても、色がくすみ鮮やかな色調の製品は得難いという欠点がある。

本発明者らは、ピンチオフ部の接合強度がす

ぐれていると共に色調がよいブロー成形容器を得るべく鋭意研究を重ねた結果、特定の化合物を含有させたポリアミドを用いるときは十分満足できる効果を得ることができることを知得して本発明を完成した。

すなわち本発明は、工業的価値の大きいブロー成形容器を提供することを目的とするものであり、その製法とするところは、次亜硝酸塩、亜硝酸塩または硝酸のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩を含有するポリアミド層により構成された単層または該ポリアミド層を内層とする多層のブロー成形容器である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のポリアミド層に使用するポリアミドとしては、 ϵ -カプロラクタムのようなラクタム、アミノカブロン酸のような ϵ -アミノ酸などの重合体、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、メタキシリレンジアミンのようなジアミンと、アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル

酸、シクロヘキサンジカルボン酸のようなジカルボン酸を重合させて得られる重合体、または上記原料を共重合させて得られる重合体などがあげられ、代数的なものとしては、ナイロン 6、11、12、6.6、6.10、6.7、6/6.6、6/6.7などがあげられる。

これらポリアミドは混合して用いてもよく、また、ポリアミド層のガスバリア性を損わない範囲で他の樹脂、例えば、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン共重合体に α 、 β -不飽和カルボン酸などをグラフト重合させた変性エチレン共重合体のような接着力の改善されたポリオレフィン系樹脂などをブレンドしてもよい。

本発明で使用する次亜硝酸塩、亜硝酸塩またはリン酸塩としては、ナトリウム、カリウムのようなアルカリ金属またはカルシウム、マグネシウム、バリウムのようなアルカリ土類金属の次亜硝酸塩、亜硝酸塩、酸性亜硝酸塩、硝酸

塩、酸性硝酸塩、ピロ硝酸塩、ポリ硝酸塩などがあげられるが、特に次亜硝酸ナトリウム、次亜硝酸カリウムなどを用いるのが好ましい。

上記次亜硝酸塩、亜硝酸塩または硝酸塩の含有量は、ポリアミド層に対し0.01〜5重量%、好ましくは0.05〜1重量%程度である。少なすぎると本発明の効果が期待できなくなる。逆にあまりに多いと成形時にポリアミドの分子量を低下させるようになり、粘度が低下してブロー成形を困難にするとか、製品の強度が低下するなどの不都合を招くので好ましくない。

また、上記次亜硝酸塩、亜硝酸塩または硝酸塩をポリアミドに含有させる方法としては、ドライブレンドまたは該ドライブレンド物を押出機などを用いて混練するなどの方法を採用することができる。

この際、ステアリン酸、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウムまたはエチレンビスステアロアミド、ワックス類、尿素誘導体などのような滑剤を存在させると混合操作が

容易となるので好ましい。滑剤の使用量は上記次亜硝酸塩、亜硝酸塩または硝酸塩に対し5重量%以下、好ましくは1〜4重量%程度とするのがよい。あまりに多いと多層ブロー成形の場合ポリアミドと他の樹脂との接着力を低下させるようになる。

また、添加剤を均一にブレンドするために、ポリエチレングリコールまたはその誘導体、ミネラルオイル、シリコンオイルのような流動剤を使用してもよい。

本発明のブロー成形容器は、単層ブロー成形機または多層ブロー成形機を用い、公知の通常の方法に従って成形される。多層ブロー成形機において、ポリアミド層とともに容器を形成する樹脂層としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体などが挙げられ、これらの樹脂層とポリアミド層との接合のために使用される接着剤用樹脂としては、前記した接着力性ポリオレフィン樹脂などが挙げられる。

本発明のブロー成形容器は、ピンチオフ部の接合強度が大巾に改善されているので、ガソリタンクのような大型容器から食品、化粧品などの容器のような小型容器まで好適に使用することができる。また、色調がよいので内容物の外観を損なうことがなく、着色容器としても好適である。

以下、実施例によつて本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨をこえない限り以下の実施例に限定されるものではない。

なお、ピンチオフ部の接合強度は、供試容器に水を満たしピンチオフ部を下面として、直径30mmの鋼球上にピンチオフ部が当たるように1mの高さから落下させ、供試容器10個中の破壊発生個数を「個/10個中」として示した。

また、色調は水を充填して1週間後の供試容器の胴部を切り取り、色差計（スガ試験機製、デジタル調色色差計AUD-CH2型）を用いて測定したa値およびb値を示した。a値の負の値が大きいことは純色がかつていることを示し、

b値の止の値が大きいことは黄色がかつていることを示す。

実施例1～3および比較例1～2

相対粘度5.1のナイロン6（三愛化成工業株式会社、登録商標、ノバミッド1040）のペレットに、下記第1表に示す次亜硫酸塩、亜硫酸塩または硫酸塩をドライブレンドし、これを単層ブロー成形機（日本製鋼所製、NB35-S50型）を用い、樹脂温度260℃、押出量20kg/hrでバリソンを押し出した。

このバリソンを金型に入れエアブローすることによつて厚さ1mmで内容積500mlの容器を成形した。

この容器のピンチオフ部の接合強度および色調は下記第1表に示す通りであつた。

なお、比較のため添加物を添加しなかつた場合、およびヨウ化銅を添加した場合の結果を併記する。

実施例4

外層が高密度ポリエチレン（三愛化成工業株式会社、登録商標、ノバテックUT-002）、中間層が低密度ポリエチレンに熱水マレイン酸をグラフト重合させた変性エチレン共重合体（三愛化成工業株式会社、登録商標、ノバテックPA220L）、内層が実施例1で使用したのと同じナイロン6に次亜硫酸ナトリウムを0.2重量%ドライブレンドしたものを、3層ブロー成形機（ブラコー製）を用いてブロー成形し、外層/中間層/内層=500μ/50μ/100μの300mlの3層容器を製造した。

この3層容器のピンチオフ部の接合強度は0個/10個中であり、a値は-1.34、b値は3.02であつた。

出 願 人 三愛化成工業株式会社
代 理 人 弁理士 佐 谷 川 一

（1名/名）

表 1

	添 加 剤	ピンチオフ部 接合強度 (個/10個中)	色 調	
			a 値	b 値
実施例1	次亜硫酸ナトリウム	0	-1.52	2.05
1	“	0	-1.54	2.02
2	亜硫酸ナトリウム	0	-1.42	2.15
3	硫酸二水素ナトリウム	0	-1.70	2.10
4	ピロ硫酸ナトリウム	0	-1.55	2.02
比較例1	なし	5	-1.50	2.10
2	ヨウ化銅	0	-3.34	1.70